



(2,000円)

特 許 願 (2)

昭和44年12月25日

特許庁長官 斎藤英雄殿

1. 発明の名称

限られた分子量分布を有するポリビニルアルコールの製造法

2. 発明者

岡山県倉敷市西津1660

池田新太郎 (ほか8名)

8. 特許出願人

倉敷市西津1621番地

(108) 株式会社クラレ
代表取締役 仙石 寛

4. 代理人

東京都中央区日本橋3丁目10番5号
徳力ビル 株式会社クラレ内
電話 東京03(271)1321(代役)
(6747) ヤマハ本多 堅

明 細 書

1. 発明の名称

限られた分子量分布を有するポリビニルアルコールの製造法

2. 特許請求の範囲

粒状、糸状または皮膜状ポリビニルアルコールを70℃以上に加温された、塩類の水溶液に浸漬処理することにより分別することを特徴とする限られた分子量分布を有するポリビニルアルコールの製造法

3. 発明の詳細な説明

本発明は限られた分子量分布を有するポリビニルアルコール（以下PVAと略記する）の製造法に関する。更に詳しくは解像力および耐蝕性が改善されたネガ型レジストのための限られた分子量分布を有するPVAの製造法に関する。

写真技術により特定の部分に活性剤に耐える保護皮膜を形成し、それ以外の部分を活性剤により除去するフォトリソグラフィの技術は精密加

①9 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 51-125154

④3公開日 昭51.(1976)11.1

②特願昭 50-4083

②出願日 昭49.(1974)12.25

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号
6147 4A 7342 45
7438 48 7267 46 7224 37
7438 48 6906 46 6258 37
7202 48 7253 45

⑤2日本分類

25(1)C131.1
25(1)C141
25(1)A122
13(17)B5
116 A415
103 B1
26(3)B131
26(3)A5
25(5)A3
25(5)K0

⑤1 Int.Cl²

C08L 29/04
C08T 3/00
C08T 7/00H
C08L 31/02
G03C 11/71
C08F 16/06
C08F 6/00

工法として近年種々の技術分野で利用されている。特にエレクトロニクスの分野では広く取り入れられ、プリント配線、カラーテレビのシャドウマスク、集積回路等の製造においてフォトリソグラフィ技術が重要視されている。フォトリソグラフィ技術において活性剤に耐える保護皮膜（フォトリソレジスト）に要求される性能としては感光性、基材に対する附着性等があるが、中でも集積回路の微細化にともなう解像力および耐蝕性が特に重要である。ポリビニルアルコール系レジストは集積回路の製造に用いられ、感光の際に空気中の酸素の影響を受けにくいという特性が好まれているが従来のポリビニルアルコール系レジストは耐蝕性が劣るという欠点があった。

本発明者らは先に分子量分布および粘度平均値合度が特定範囲内にあるポリビニルアルコールがすぐれた耐蝕性と解像力を有するという事実を見出し特許出願を行なっている。

限られた分子量分布を有するポリビニルアルコールを得る方法としてはいくつかあり、ポリビニル

酸ビニルそのものあるいはPVAまたはポリ酢酸ビニルのカラム分別、分別沈殿、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（以下GPCと略記する）などによる分別、またはリビング重合などの特殊な重合等がある。しかしこれらいずれの方法も繁雑であり、経費が高くつくので工業的製造法としては好ましくない。そこで本発明者らは鋭意研究の結果水系溶剤によつて浸漬処理して得られるPVAを桂皮酸エステル化することが限られた分子重量分布を有するポリ桂皮酸ビニルの工業的製造法として誠に好適であることを見出し、本発明に至つた。

すなわち本発明によれば粒状、糸状または皮膜状PVAを70℃以上に加熱された塩類の水溶液に浸漬処理することにより限られた分子重量分布を有するPVAが得られ、その結集これを桂皮酸エステル化することにより限られた重合度分布を有するポリ桂皮酸ビニルが好適に得られる。

PVAを溶剤法により分別する試みはBeresnie-

wicz (J. Polymer Sci., 8_5, 821 (1968)) によりPVAの薄層フィルムを含水- α -プロペノールにより抽出することによつてなされたがPVAの結晶性のためおよび水酸基どうしの強固な水素結合のために分別は行なわれなかつた。本発明者らは塩類-水系でしかも高温においてPVAを抽出することにより結晶性や水素結合の影響をうけずに分子量により分別することが可能であることを見いだした。

本発明に使用されるPVAは通常ポリビニルエステルの鹵化によつて得られるものであり、鹵化度は少なくとも70モル%、さらに好ましくは85モル%以上が好ましい。本発明で使用される塩類の水溶液としては硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸アンモニウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化アンモニウム、クエン酸ナトリウム、酒石酸ナトリウム、リン酸水素ナトリウムなどの塩類の水溶液などをあげることができる。これら塩類と水の量の比率は塩類の種類および

PVAの鹵化度によつて異なるがPVAを溶剤で浸漬処理して得られるPVAの収率が10~90%好ましくは80~85%になる値である。完全鹵化PVAを塩類-水系で分別する場合に、この値を満足させるためには塩類の量は10~17 (g/800cc水) が適当である。

これらの塩と水との混合溶液によつてPVAを浸漬処理する温度は70℃以上、さらに80℃以上が好ましく、また混合溶液の沸点に行なうことが温度制御の容易さの点から特に好ましい。浸漬処理は具体的には溶液中にPVAを浸漬して攪拌すること等によつて遂行されるが処理時間は1分間以上が好ましい。PVAの粒子の大きさ、糸の太さまたは皮膜の厚みに特に制限はないが、10 μ 以下であることが実用上好ましい。

本発明では得られるPVAの分子重量分布の尺度としては重量平均重合度(Pw)と数平均重合度(Pn)との比を以つて表わされ、この比が小さな値を示すほど分子重量分布が狭いことを表

わしているが、この表示法に基づく通常のPVAのPw/Pnは2.0~3.0程度であり、本発明方法で不溶部として得られるPVAのPw/Pnは、使用するPVAの種類にもよるが1.9以下である。本発明でいう重量平均重合度と数平均重合度の比はPVAの再酢化物のGPC測定により求めた。すなわち 9×10^3 、 10^3 、 3×10^4 、 3×10^5 オングストロームの公称孔径を有する、交叉結合したポリスチレンゲルを詰めたカラムを取りつけたGPC（ウォータース社製モデル200）を用いて、テトラヒドロフラン中において行なわれた。重合度は標準の分布の狭い重合度のポリ酢酸ビニルと溶出容積を比較することにより測定された。

本発明で得られる限られた分子重量分布を有するPVAは、例えばビリジン中またはアルカリ中で桂皮酸クロライドによつてエステル化され、限られた分子重量分布を有するポリ桂皮酸ビニルになる。このポリ桂皮酸ビニルは増感剤、安定剤と共に溶解して用いられ、解像力および耐蝕

性のすぐれたフォトリジストとして集積回路製造等の微細画像技術分野において特に有用である。

以下に実施例をあけて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら制約されるものではない。

実施例 1～3

粘度平均重合度約 2400 で粒径が 120μ 以下の粒状完全鹼化 PVA ($P_w/P_n=2.5$) 2g を表 1 に示す所定量の芒硝を含む 800cc の水に 100°C にて投入し、所定時間攪拌を行なった。上澄液を傾斜して除き、沈殿をアセトンで凝固させてとり出し乾燥した。PVA の分子量分布の測定は PVA を再酢化し、GPC によりテトラヒドロフランを溶媒として行なった。重合度の測定は再酢化物の粘度測定によった。結果を表 1 に示す。

5	100	105	20	14	4220	1.81
6	985	150	20	85	2240	1.60
7	985	110	20	44	8270	1.72
8	890	100	20	76	2650	1.81
9	890	90	20	67	2650	1.76

(表 2) から使用される PVA の重合度および鹼化度が異なる場合でも分子量分布の狭い PVA が得られることがわかる。

参考例 1

実施例 4 で得られた PVA 0.5g を乾燥ピリジン 25cc 中に加え、 100°C にて 8 時間以上保つてから 50°C にし、桂皮酸クロライド 2.8g をメチルエチルケトン 5cc に溶解して滴下投入し、 50°C にて 6 時間攪拌した。反応溶液をアセトン 25cc にて希釈して、尹過後、尹液を多量の水中に投入してポリマーを沈殿させ、沈殿をメタノールで洗滌してメチルエチルケトンに溶解し、水中にポリマーを投入することにより再沈殿精製して乾燥した。収量は 1.55g であつた。元素分析により PVA の桂皮酸エステ

(表 1)

実施例 番号	芒硝量 (g/800cc 水)	処理時間 (時間)	不 溶 部		
			収率 (重量パー セント)	粘度平均 重合度	P_w/P_n
1	110	20	55	4250	1.71
2	120	0.5	74	8840	1.70
8	150	10	90	2490	1.77

(表 1) から明らかなように高重合度にしてかつ、分子量分布の狭い PVA が得られることがわかる。

実施例 4～9

粘度平均重合度約 1700 の粒状 PVA ($P_w/P_n=2.6$) 2g を用い実施例 1～8 と同様の処理を行なった。

結果を表 2 に示す。なお、用いた PVA の粒径は実施例 4～7 が 120μ 以下実施例 8、9 が 150μ 以下であつた。

(表 2)

実施例 番号	PVA の 鹼化度 (モル %)	芒硝量 (g/800cc 水)	処理時間 (時間)	不 溶 部		
				収率 (重量パー セント)	粘度平均 重合度	P_w/P_n
4	100	185	0.5	80	2720	1.74

ル化度を測定したところ約 100% であつた。このポリ桂皮酸ビニルを 5-ニトロアセナフテンとハイドロキノンと共にメチルセロソルブアセテートに溶解してレジスト溶液とし、表面を酸化したシリコンウエファにスピナーで回転塗布し、露光、現像、エッチングをして集積回路製造用レジストとしての性能を評価したところ、解像力、耐蝕性ともに極めて良好であつた。

特許出願人 株式会社 クラレ

代理人 弁理士 本多 昭

5. 添付書類の目録

- | | |
|-----------|-----|
| (1) 副 本 | 1 通 |
| (2) 明 細 書 | 1 通 |
| (3) 委 任 状 | 1 通 |

6. 前記以外の発明者

岡山県倉敷市瀬原東青江 2047 の 1
 山 田 邦 武

岡山県岡山市妻 1864-7
 上 田 実

岡山県岡山市延友 189-9
 今 井 清 和